

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

PCT

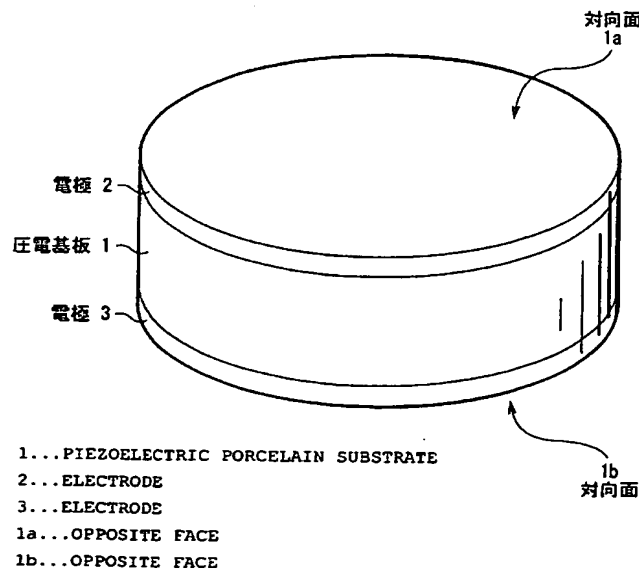
(10) 国際公開番号  
WO 02/102738 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/495, H01L 41/187  
〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05966
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 14 日 (14.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-182423 2001 年 6 月 15 日 (15.06.2001) JP  
特願2002-23411 2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002) JP  
特願2002-59091 2002 年 3 月 5 日 (05.03.2002) JP  
特願2002-78577 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002) JP  
特願2002-161115 2002 年 6 月 3 日 (03.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティーディーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP];
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 七尾 勝 (NANAO, Masaru) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 宮内 泰治 (MIYAUCHI, Yasuharu) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 石山 保 (ISHIYAMA, Tamotsu) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 古川 正仁 (FURUKAWA, Masahito) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 室澤 尚吾 (MUROSAWA, Shogo) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 五木田 佳子 (GOKITA, Yoshiko) [JP/JP]; 〒103-8272 東

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC PORCELAIN AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 圧電磁器およびその製造方法



(57) Abstract: A piezoelectric porcelain substrate (1) which comprises a composition containing a perovskite type oxide ( $\text{Na}_{1-x-y-z}\text{K}_x\text{Li}_y\text{Ag}_z(\text{Nb}_{1-w}\text{Ta}_w)\text{O}_3$ ) and a tungsten bronze type oxide  $\text{M}(\text{Nb}_{1-v}\text{Ta}_v)_2\text{O}_6$ , wherein M is an element belonging to Group 2 of the long Periodic Table. The symbols x, y and z are preferably in the following ranges, respectively:  $0.1 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$  and  $0 \leq z \leq 0.05$ . The composition preferably contains the tungsten bronze type oxide in an amount of 5.3 mol % or less. The piezoelectric porcelain has a high Curie temperature, can be used over a wide range of temperature, can generate a great displacement and can be fired with ease, and further is excellent also from pollutant, environmental and ecological view points.

[続葉有]



京都 中央区 日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディー  
ケイ株式会社内 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).

(74) 代理人: 三反崎 泰司, 外(MITAZAKI, Taiji et al.); 〒  
160-0022 東京都 新宿区 新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビ  
ル 2 階 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

使用温度範囲が広く、大きな変位量を得ることができ、焼成が容易で、かつ、  
低公害化、対環境性および生態学的見地からも優れた圧電磁器を提供する。圧電  
基板 1 は、ペロブスカイト型酸化物 ( $\text{Na}_{1-x-y-z} \text{K}_x \text{Li}_y \text{Ag}_z$ ) ( $\text{Nb}_{1-w} \text{Ta}_w$ )  $\text{O}_3$  と、タングステジブロンズ型酸化物  $\text{M}(\text{Nb}_{1-v} \text{Ta}_v)_2 \text{O}_6$   
(M は長周期型周期表 2 族の元素) とを含む組成物を含有する。x, y, z は 0  
、  $1 \leq x \leq 0.9$ 、  $0 \leq y \leq 0.2$ 、  $0 \leq z \leq 0.05$  の範囲内が好ましい。タ  
ングステジブロンズ型酸化物の含有量は 5.3 mol % 以下であることが好まし  
い。これにより、キュリー温度を高く、変位量を大きくすることができ、焼成も  
容易とすることができる。

## 明 細 書

## 圧電磁器およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有する圧電磁器に係り、特に、アクチュエータなどの振動素子、発音体またはセンサーなどに適した圧電磁器に関する。

## 背景技術

圧電磁器を利用したアクチュエータは、電界を加えると機械的な歪みおよび応力を発生するという圧電現象を利用したものである。このアクチュエータは、微量な変位を高精度に得ることができると共に、発生応力が大きい等の特徴を有し、例えば、精密工作機械や光学装置の位置決めに用いられている。アクチュエータに用いる圧電磁器としては、従来より、優れた圧電性を有するチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）が最も多く利用されている。しかし、チタン酸ジルコン酸鉛は鉛を多く含んでいるので、最近では、酸性雨による鉛の溶出など地球環境におよぼす悪影響が問題となっている。そこで、チタン酸ジルコン酸鉛に代替する、鉛を含有しない圧電磁器の開発が望まれている。

鉛を含有しない圧電磁器としては、例えば、チタン酸バリウム（B a T i O<sub>3</sub>）を主成分として含むものが知られている（特開平 2 - 1 5 9 0 7 9 号公報参照）。この圧電磁器は、比誘電率  $\epsilon_r$  および電気機械結合係数  $k_r$  が優れており、アクチュエータ用の圧電材料として有望である。また、鉛を含有しない他の圧電磁器としては、例えば、ニオブ酸ナトリウムカリウムリチウムを主成分として含むものが知られている（特開昭 4 9 - 1 2 5 9 0 0 号公報または特公昭 5 7 - 6 7 1 3 号公報参照）。この圧電磁器は、キュリー温度が 3 5 0℃以上と高く、電気機械結合係数  $k_r$  も優れていることから、圧電材料として期待されている。更に、最近では、ニオブ酸ナトリウムカリウムとタングステンブロンズ型酸化物とを複合化したものも報告されている（特開平 9 - 1 6 5 2 6 2 号公報参照）。

しかしながら、これらの鉛を含まない圧電磁器は、鉛系の圧電磁器に比べて圧電特性が低く、十分に大きな発生変位量を得ることができないという問題があった。また、チタン酸バリウムを主成分とする圧電磁器では、チタン酸バリウムのキュリー温度が約  $120^{\circ}\text{C}$  と低いので、使用温度範囲が  $100^{\circ}\text{C}$  以下に限定されるという問題もあった。更に、ニオブ酸ナトリウムカリウムリチウムを主成分とする圧電磁器では、焼成時にナトリウム、カリウムおよびリチウムが揮発しやすく、焼成が難しいという問題もあった。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、使用温度範囲が広く、大きな発生変位量を得ることができ、焼成が容易で、かつ、低公害化、対環境性および生態学的見地からも優れた圧電磁器を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明による第1の圧電磁器は、ペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、ペロブスカイト型酸化物は、ナトリウム (Na)、カリウム (K) およびリチウム (Li) を含む第1の元素と、ニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) からなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素と、酸素 (O) とからなるものである。

本発明による第1の圧電磁器では、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含有し、ペロブスカイト型酸化物がナトリウム、カリウムおよびリチウムを含んでいるので、キュリー温度が高く、大きな電気機械結合係数  $k_r$ 、比誘電率  $\epsilon_r$  および発生変位量が得られ、かつ、焼成が容易となる。

なお、このペロブスカイト型酸化物は、第1の元素として、更に銀 (Ag) を含んでいてもよい。その場合、第1の元素における銀の含有量は  $5\text{mol}\%$  以下の範囲内であることが好ましい。

本発明による第2の圧電磁器は、第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、第1のペロブスカイト型酸化物は、ナトリウムおよびカリウムを含む第1の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素と、酸素とからなり、第2のペロブスカイト型酸化物は、長周期型周期表

2族の元素と、チタン (Ti) とを含み、組成物における第2のペロブスカイト型酸化物の含有量は10mol%未満であるものである。

本発明による第2の圧電磁器では、第1のペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とに加えて、第2のペロブスカイト型酸化物を含有しているので、キュリー温度が高く、焼成が容易で、かつ、より大きな発生変位量が得られる。

なお、第1のペロブスカイト型酸化物は、第1の元素として、更にリチウムを含んでいてもよい。

また、第1および第2の圧電磁器では、第1の元素におけるカリウムの含有量は、10mol%以上90mol%以下の範囲内であることが好ましく、第1の元素におけるリチウムの含有量は、20mol%以下であることが好ましい。第2の元素に対する第1の元素の組成比(第1の元素/第2の元素)は、モル比で0.95以上1.05以下の範囲内であることが好ましい。

更に、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量は5.3mol%以下であることが好ましい。タングステンブロンズ型酸化物は、長周期型周期表2族の元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、酸素とからなることが好ましい。第3の元素は、マグネシウム (Mg), カルシウム (Ca), ストロンチウム (Sr) およびバリウム (Ba) からなる元素群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。

加えて、第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量は0mol%以上50mol%以下の範囲内であることが好ましい。

更にまた、この組成物を主成分とし、副成分として、長周期型周期表4~11族の元素、長周期型周期表3族の元素および長周期型周期表12族の元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、それらの各元素群ごとの合計で、それぞれ主成分に対して0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有することが好ましい。中でも、マンガン (Mn) を含む酸化物を含有することが好ましく、マンガンに加えて、鉄 (Fe), コバルト (Co), ニッケル (Ni) および亜鉛 (Zn) からなる群のうちの少なくとも1種を含む酸化物を含有すればより好ましい。

。本発明による圧電磁器の製造方法は、ナトリウムおよびカリウムを含む第 1 の元素、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第 2 の元素および酸素からなる第 1 のペロブスカイト型酸化物と、長周期型周期表 2 族の元素およびチタンを含む第 2 のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む圧電磁器を製造するものであって、第 1 のペロブスカイト型酸化物を構成する元素と、第 2 のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物を構成する元素とを含む混合物を仮焼する工程を含むものである。

本発明による圧電磁器の製造方法では、第 2 のペロブスカイト型酸化物を混合物に添加するようにしたので、第 1 のペロブスカイト型酸化物と、第 2 のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含有する圧電磁器が容易に得られ、高いキュリー温度および大きな発生変位量が得られる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子を表す構成図である。

第 2 図は、本発明の第 2 の実施の形態に係る圧電磁器および圧電素子の製造方法を表す流れ図である。

第 3 図は、本発明の実施例において発生変位量の測定に用いた変位測定装置を表す構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

##### 〔第 1 の実施の形態〕

本発明の第 1 の実施の形態に係る圧電磁器は、主成分として、ペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有している。この組成物において、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とは、固溶していてもよく、完全に固溶していなくてもよい。

ペロブスカイト型酸化物は、第1の元素と第2の元素と酸素とからなる。第1の元素はナトリウム、カリウムおよびリチウムを含んでおり、更に銀を含んでいてもよい。第2の元素はニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含み、更にタンタルも含むことが好ましい。このような場合に、鉛を含有せずあるいは鉛の含有量を少なくして、より優れた圧電特性を得ることができるからである。また、キュリー温度を高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができるからである。このペロブスカイト型酸化物は、例えば化学式1で表される。

化学式1において、 $x$ は $0 < x < 1$ 、 $y$ は $0 < y < 1$ 、 $z$ は $0 \leq z < 1$ 、 $w$ は $0 \leq w < 1$ の範囲内の値である。 $p$ は化学量論組成であれば1であるが、化学量論組成からずれていてもよい。酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

なお、第1の元素におけるカリウムの含有量は、10mol%以上90mol%以下の範囲内であることが好ましい。すなわち、例えば化学式1における $x$ は、モル比で、 $0.1 \leq x \leq 0.9$ の範囲内であることが好ましい。カリウムの含有量が少なすぎると、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量を十分に大きくすることができず、カリウムの含有量が多すぎると、焼成時におけるカリウムの揮発が激しく、焼成が難しいからである。より好ましいカリウムの範囲は、20mol%以上75mol%以下、更には30mol%以上60mol%以下、更には33mol%以上、57mol%以下、更には、38mol%以上55mol%以下であり、例えば化学式1における $x$ のより好ましい範囲は、 $0.2 \leq x \leq 0.75$ 、更には $0.3 \leq x \leq 0.6$ 、更には $0.33 \leq x \leq 0.57$ 、更には $0.38 \leq x \leq 0.55$ である。

第1の元素におけるリチウムの含有量は20mol%以下であることが好ましい。すなわち、例えば化学式1における $y$ は、モル比で、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲内であることが好ましい。リチウムの含有量が多すぎると、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量を十分に大きくすることができないからである。より好ましいリチウムの範囲は、2mol%以上20mol%以下、更には5mol%以上10mol%以下であり、例えば化学式1における $y$ のより好ま

しい範囲は、 $0.02 \leq y \leq 0.2$ 、更には $0.05 \leq y \leq 0.1$ である。

第1の元素における銀の含有量は5mol%以下であることが好ましい。すなわち、例えば化学式1における $z$ は、モル比で、 $0 \leq z \leq 0.05$ の範囲内であることが好ましい。銀の含有量が多すぎると、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量を十分に大きくすることができないからである。

第2の元素に対する第1の元素の組成比（第1の元素／第2の元素）、例えば化学式1における $p$ は、モル比で0.95以上1.05以下の範囲内であることが好ましい。0.95未満であると、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量が小さくなり、1.05を超えると、焼結密度が低下することにより分極が難しくなってしまうからである。

タングステンブロンズ型酸化物は、第3の元素と第4の元素と酸素とからなる。第3の元素は、例えば、長周期型周期表2族の元素のうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、中でも、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる元素群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。第4の元素は、例えば、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含むことが好ましく、更にタンタルも含んでいればより好ましい。このような場合に、鉛を含有せずあるいは鉛の含有量を少なくして、より優れた圧電特性を得ることができるからである。このタングステンブロンズ型酸化物は、例えば化学式2で表される。

化学式2において、 $M$ は第3の元素を表し、 $v$ は $0 \leq v < 1$ の範囲内の値である。なお、第3の元素と第4の元素と酸素との組成比は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

なお、第4の元素は第2の元素と同一でもよく、異なってもよい。第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量は、50mol%以下であることが好ましい。タンタルの含有量が多くなり過ぎると、キュリー温度が例えば150℃以下と低くなると共に、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量が小さくなってしまいうからである。より好ましいタンタルの範囲は、3mol%以上30mol%以下、6mol%以上20mol%以下である。

これらのペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物との組成比



は、モル比で、化学式 3 に示した範囲内であることが好ましい。すなわち、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量は、 $0 \text{ mol} \%$  よりも大きく  $5.3 \text{ mol} \%$  以下、更には  $0.2 \text{ mol} \%$  以上  $2.6 \text{ mol} \%$  以下、更には  $0.5 \text{ mol} \%$  以上  $1.0 \text{ mol} \%$  以下の範囲内であることが好ましい。ペロブスカイト型酸化物に加えてタングステンブロンズ型酸化物を含むことにより、焼成を容易とすることができると共に、比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量を大きくすることができる一方で、タングステンブロンズ型酸化物の含有量が多すぎると、電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量が小さくなってしまふからである。

化学式 3 において、A はペロブスカイト型酸化物、B はタングステンブロンズ型酸化物をそれぞれ表し、 $n$  は  $0 < n \leq 0.053$  の範囲内であることが好ましく、より好ましくは  $0.002 \leq n \leq 0.026$  の範囲内、更に好ましくは  $0.005 \leq n \leq 0.01$  の範囲内の値である。

この圧電磁器は、また、主成分である上記組成物に加え、副成分として、長周期型周期表 4 ～ 11 族の元素、長周期型周期表 3 族の元素および長周期型周期表 12 族の元素のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物を含有することが好ましい。焼結性を向上させることにより圧電特性をより向上させることができるからである。

中でも、副成分として、マンガンを含む酸化物を含有するようにすれば高い効果を得ることができるので好ましい。更に、酸化マンガンを実質第 1 副成分とし、この酸化マンガンに加えて、第 2 副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物を含有するようにすればより高い効果を得ることができるのでより好ましい。この副成分の酸化物は、主成分の組成物の粒界に存在していることもあるが、主成分の組成物の一部に拡散して存在していることもある。

副成分の含有量は、長周期型周期表 4 ～ 11 族の元素群、長周期型周期表 3 族の元素群、または長周期型周期表 12 族の元素群ごとの酸化物の合計で、それぞれ主成分に対して  $0.01 \text{ 質量} \%$  以上  $1 \text{ 質量} \%$  以下の範囲内であることが好ましい。すなわち、副成分として複数の元素を含む場合には、各元素群ごとに酸化物

の合計がそれぞれ上述した範囲内であることが好ましい。副成分の含有量が多くなりすぎると、主成分の本来の特性が得られず、発生変位量が小さくなってしまいうからである。副成分の含有量を計算する際の酸化物としては、化学式で  $MnO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $NiO$ 、 $ZnO$ などを基準とする。

なお、この圧電磁器は鉛 (Pb) を含んでいてもよいが、その含有量は 1 質量 % 以下であることが好ましく、鉛を全く含んでいなければより好ましい。焼成時における鉛の揮発、および圧電部品として市場に流通し廃棄された後における環境中への鉛の放出を最小限に抑制することができ、低公害化、対環境性および生態学的見地から好ましいからである。

この圧電磁器は、例えば、圧電素子であるアクチュエータなどの振動素子、発音体あるいはセンサーなどの材料として好ましく用いられる。

第 1 図は本実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子の一構成例を表すものである。この圧電素子は、本実施の形態の圧電磁器よりなる圧電基板 1 と、この圧電基板 1 の一对の対向面 1 a、1 b にそれぞれ設けられた一对の電極 2、3 とを備えている。圧電基板 1 は、例えば、厚さ方向、すなわち電極 2、3 の対向方向に分極されており、電極 2、3 を介して電圧が印加されることにより、厚み方向に縦振動および径方向に広がり振動するようになっている。

電極 2、3 は、例えば、金 (Au) などの金属によりそれぞれ構成されており、圧電基板 1 の対向面 1 a、1 b の全面にそれぞれ設けられている。これら電極 2、3 には、例えば、図示しないワイヤなどを介して図示しない外部電源が電気的に接続される。

このような構成を有する圧電磁器および圧電素子は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、主成分の原料として、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、銀、長周期型周期表 2 族の元素、ニオブおよびタンタルを含む酸化物粉末を必要に応じてそれぞれ用意する。また、副成分の原料として、必要に応じて、例えば長周期型周期表 4 ~ 11 族の元素、長周期型周期表 3 族の元素および長周期型周期表 12 族の元素のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物粉末を用意する。なお、これら主成分および副成分の原料には、酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩の

ように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。次いで、これら原料を十分に乾燥させたのち、最終組成が上述した範囲となるように秤量する。

続いて、例えば、秤量した原料をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に混合したのち、乾燥し、プレス成形して、750℃～1100℃で1時間～4時間仮焼する。仮焼したのち、例えば、この仮焼物をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に粉碎し、再び乾燥して、バインダを加えて造粒する。造粒したのち、この造粒粉を一軸プレス成形機あるいは静水圧成形機（CIP）などを用いプレス成形する。

成形したのち、例えば、この成形体を加熱して脱バインダを行い、更に950℃～1350℃で2時間～4時間焼成する。焼成ののち、得られた焼結体を必要に応じて加工して圧電基板1を形成し、電極2，3を設け、加熱したシリコンオイル中で電界を印加して分極処理を行う。これにより、上述した圧電磁器および第1図に示した圧電素子が得られる。

このように本実施の形態によれば、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含み、ペロブスカイト型酸化物がナトリウム、カリウムおよびリチウムを含むようにしたので、キュリー温度を例えば150℃以上と高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができると共に、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量を大きくすることができる。また、容易に焼成することもできる。

よって、鉛を含有しない、あるいは鉛の含有量が少ない圧電磁器および圧電素子についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発が少なく、市場に流通し廃棄された後も環境中に鉛が放出される危険性が低く、低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器および圧電素子の活用を図ることができる。

特に、第1の元素におけるカリウムの含有量が10mol%以上90mol%以下、更には20mol%以上75mol%以下、更には30mol%以上60mol%以下、更には33mol%以上、57mol%以下、更には、38mol%以上55mol%以下となるようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができると共に、焼成をより容易とすることができる。

また、第1の元素におけるリチウムの含有量が20mol%以下、更には2mol%以上20mol%以下、更には5mol%以上10mol%以下となるようにすれば、または、第2の元素に対する第1の元素の組成比（第1の元素／第2の元素）がモル比で0.95以上1.05以下の範囲内となるようにすれば、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量をより大きくすることができる。

更に、第1の元素として銀を含むようにしても、発生変位量を大きくすることができると共に、焼成を容易とすることができる。特に、第1の元素における銀の含有量が5mol%以下となるようにすれば、発生変位量をより大きくすることができる。

加えて、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量が5.3mol%以下、更には0.2mol%以上2.6mol%以下、更には0.5mol%以上1.0mol%以下となるようにすれば、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量をより大きくすることができる。

更にまた、タングステンブロンズ型酸化物が、長周期型周期表2族の元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、酸素とからなるようにすれば、特に、第3の元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる長周期型周期表2族の元素群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができる。

加えてまた、第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量が50mol%以下、3mol%以上30mol%以下、6mol%以上20mol%以下となるようにすれば、キュリー温度を150℃以上と実用上問題ない程度にすることができると共に、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量をより大きくすることができる。

更にまた、副成分として長周期型周期表4～11族の元素、長周期型周期表3族の元素および長周期型周期表12族の元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、各元素群ごとの合計で、それぞれ主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼結性を向上させることができ、圧電特性

をより向上させることができる。特に、マンガンを含む酸化物を含有するようにすれば高い効果を得ることができ、マンガンに加えて、鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛からなる群のうちの少なくとも1種を含む酸化物を含有するようにすればより高い効果を得ることができる。

#### 〔第2の実施の形態〕

本発明の第2の実施の形態に係る圧電磁器は、ペロブスカイト型酸化物として、第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物とを含有することを除き、第1の実施の形態と同一の構成を有している。この圧電磁器において、第1のペロブスカイト型酸化物と第2のペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とは、固溶していてもよく、完全に固溶していなくてもよい。

第1のペロブスカイト型酸化物は、ナトリウムおよびカリウムを含む第1の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素と、酸素とからなる。第1の元素としては、更にリチウムを含むことが好ましく、更に銀を含んでいてもよい。第2の元素としては、更にタンタルも含む方が好ましい。このような場合に、鉛を含有せずあるいは鉛の含有量を少なくして、より優れた圧電特性を得ることができるからである。また、キュリー温度を高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができるからである。この第1のペロブスカイト型酸化物は、例えば化学式4で表される。

化学式4において、 $x$ は $0 < x < 1$ 、 $y$ は $0 \leq y < 1$ 、 $z$ は $0 \leq z < 1$ 、 $w$ は $0 \leq w < 1$ の範囲内の値である。 $p$ は化学量論組成であれば1であるが、化学量論組成からずれていてもよい。酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

第1の元素におけるカリウムおよびリチウムの好ましい含有量、第2の元素に対する第1の元素の組成比（第1の元素／第2の元素）の好ましい範囲、および第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの好ましい含有量は、第1の実施の形態と同一である。

第2のペロブスカイト型酸化物は、少なくとも長周期型周期表2族の元素と、チタンとを含んでいる。長周期型周期表2族の元素としては、マグネシウム、カ

ルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。このような場合に、より優れた圧電特性を得ることができるからである。この第2のペロブスカイト型酸化物は、例えば化学式5で表される。

化学式5において、Qは長周期型周期表2族の元素を表す。長周期型周期表2族の元素とチタンと酸素との組成比は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

これら第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物との組成比は、モル比で、化学式6に示した範囲内であることが好ましい。すなわち、組成物における第2のペロブスカイト型酸化物の含有量は、0mol%よりも大きく10mol%未満であることが好ましい。第2のペロブスカイト型酸化物を含むことにより比誘電率 $\epsilon_r$ および発生変位量を大きくすることができる一方で、第2のペロブスカイト型酸化物の含有量が多すぎると焼結が難しくなってしまうからである。タングステンブロンズ型酸化物の含有量は、第1の実施の形態と同様に、0mol%よりも大きく5.3mol%以下であることが好ましく、0.2mol%以上2.6mol%以下、更には0.5mol%以上1.0mol%以下の範囲内であればより好ましい。

化学式6において、A1は第1のペロブスカイト型酸化物、A2は第2のペロブスカイト型酸化物、Bはタングステンブロンズ型酸化物をそれぞれ表し、 $m$ は $0 < m < 0.1$ 、 $n$ は $0 < n \leq 0.053$ の範囲内であることが好ましい。

この圧電磁器は、例えば第1の実施の形態と同様に、圧電素子の材料として好ましく用いられる。

このような構成を有する圧電磁器および圧電素子は、例えば、次のようにして製造することができる。

第2図はこの圧電磁器の製造方法を表す流れ図である。まず、主成分を構成する元素の原料として、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、銀、ニオブ、タンタル、長周期型周期表2族の元素およびチタンを含む酸化物粉末を必要に応じてそれぞれ用意する。また、副成分を構成する元素の原料として、必要に応じて、例えば長周期型周期表4~11族の元素、長周期型周期表3族の元素および長周期型周期表12族の元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物粉末を用意す

る。なお、これら主成分および副成分の原料には、酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。次いで、これら原料を十分に乾燥させたのち、最終組成が上述した範囲となるように秤量する（ステップS101）。

続いて、例えば、第2のペロブスカイト型酸化物の原料をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に混合したのち、乾燥し、1000℃～1200℃で2時間～4時間焼成して第2のペロブスカイト型酸化物を作製する（ステップS102）。

第2のペロブスカイト型酸化物を作製したのち、この第2のペロブスカイト型酸化物と、第1のペロブスカイト型酸化物の原料と、タングステンブロンズ型酸化物の原料と、副成分の原料とを、ボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に混合する。そののち、この混合物を乾燥し、プレス成形して、750℃～1100℃で1時間～4時間仮焼する（ステップS103）。このように第2のペロブスカイト型酸化物を作製してから他の主成分の原料と混合するのは、第2のペロブスカイト型酸化物の原料と第1のペロブスカイト型酸化物の原料とを混合して焼成すると、第1のペロブスカイト型酸化物と反応してしまい、第2のペロブスカイト型酸化物が生成されないからである。

仮焼したのち、例えば、この仮焼物をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に粉碎し、再び乾燥して、バインダーを加えて造粒する。造粒したのち、この造粒粉を一軸プレス成形機あるいは静水圧成形機（CIP）などを用いプレス成形する（ステップS104）。

成形したのち、例えば、この成形体を加熱して脱バインダを行い、更に950℃～1350℃で2時間～4時間焼成する（ステップS105）。焼成ののち、得られた焼結体を必要に応じて加工して圧電基板1を形成し、電極2、3を設け、加熱したシリコンオイル中で電界を印加して分極処理を行う（ステップS106）。これにより、本実施の形態に係る圧電磁器および圧電素子が得られる。

このように本実施の形態によれば、ナトリウム、カリウムおよびニオブを含む第1のペロブスカイト型酸化物と、長周期型周期表2族の元素およびチタンを含

む第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンプロンズ型酸化物とを含有し、主成分における第2のペロブスカイト型酸化物の含有量を10mol%未満とするようにしたので、キュリー温度を例えば150℃以上と高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができると共に、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量を大きくすることができる。また、容易に焼成することもできる。

よって、第1の実施の形態と同様に、鉛を含有しない、あるいは鉛の含有量が少ない圧電磁器および圧電素子についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発が少なく、市場に流通し廃棄された後も環境中に鉛が放出される危険性が低く、低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器および圧電素子の活用を図ることができる。

特に、第1の実施の形態と同様に、第1の元素におけるカリウムの含有量、第1の元素におけるリチウムの含有量、第1の元素における銀の含有量、第2の元素に対する第1の元素の組成比、組成物におけるタングステンプロンズ型酸化物の含有量、タングステンプロンズ型酸化物の組成、あるいは第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量を上述した範囲内とすれば、または第1の実施の形態と同様の副成分を含有するようにすれば、圧電特性をより向上させることができる。

また、第2のペロブスカイト型酸化物を合成したのち、第2のペロブスカイト型酸化物と、第1のペロブスカイト型酸化物を構成する元素の原料と、タングステンプロンズ型酸化物を構成する元素の原料とを混合し仮焼・焼成するようにしたので、本実施の形態に係る圧電磁器を容易に得ることができ、本実施の形態に係る圧電磁器を実現することができる。

更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### [実施例1-1～1-5]

化学式7に示したペロブスカイト型酸化物とタングステンプロンズ型酸化物とを含む組成物を主成分として含有する圧電磁器を用い、第1図に示したような圧電素子を作製した。本実施例では第1図を参照し、第1図に示した符号を用いて説明する。



まず、主成分の原料として、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 粉末、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 粉末、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 粉末、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) 粉末、および酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) 粉末をそれぞれ用意した。また、副成分の原料として、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) 粉末を用意した。次いで、これら主成分および副成分の原料を十分に乾燥させ秤量したのち、ボールミルにより水中で5時間混合し、乾燥して原料混合粉末を得た。

その際、実施例1-1～1-5の原料混合粉末の配合比を調整し、主成分の組成のうちタングステンブロンズ型酸化物の含有量、すなわち化学式7におけるnの値を表1に示したように変化させた。また、副成分である酸化マンガンの含有量はMnOを基準とし主成分に対して0.31質量%となるようにした。なお、副成分の含有量は、主成分の原料のうち炭酸塩を $\text{CO}_3$ が解離した酸化物に換算し、その換算した主成分の原料の合計質量に対して副成分の原料である炭酸マンガン粉末の混合量が0.5質量%となるようにしたものである。

続いて、この原料混合粉末をプレス成形して、850℃～1000℃で2時間仮焼した。仮焼したのち、ボールミルを用いて水中で粉碎し、再び乾燥して、ポリビニルアルコールを加えて造粒した。造粒したのち、この造粒粉を一軸プレス成形機により約40MPaの圧力で直径17mmの円柱状に成形し、更に約400MPaの圧力で静水圧成形した。

成形したのち、この成形体を650℃で4時間加熱して脱バインダを行い、更に950℃～1350℃で4時間焼成した。そののち、この焼成体をスライス加工およびラップ加工により厚さ0.6mmの円板状として圧電基板1を作製し、両面に銀ペーストを印刷して650℃で焼き付け、電極2, 3を形成した。電極2, 3を形成したのち、30℃～250℃のシリコンオイル中で3kV/mm～10kV/mmの電界を1分～30分間印加して分極処理を行った。これにより、実施例1-1～1-5の圧電磁器を用いた圧電素子を得た。

得られた実施例1-1～1-5の圧電素子について、24時間放置したのち、圧電特性として、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ 、および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。比誘電率 $\epsilon_r$ および電気機械結合係数 $k_r$ の測定にはインピーダンスアナライザー（ヒューレット・パッカード社製

HP4194A)を用い、比誘電率 $\epsilon_r$ を測定する際の周波数は1kHzとした。発生変位量の測定には、第3図に示したような渦電流による変位測定装置を用いた。この変位測定装置は、一对の電極11, 12の間に試料13を挟み、直流電流を印加した場合の試料13の変位を変位センサ14により検出し、変位検出器15によりその発生変位量を求めるものである。それらの結果を表1に示す。なお、表1に示した発生変位量は、測定値を試料の厚さで割り100を掛けた値(測定値/試料の厚さ $\times$ 100)である。

また、本実施例に対する比較例1-1として、タングステンブロンズ型酸化物を含まないようにしたことを除き、すなわち化学式7におけるnの値を零にしたことを除き、他は実施例1-1~1-5と同様にして圧電素子を作製した。副成分の含有量は実施例1-2と同様である。比較例1-1についても、本実施例と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果についても表1に合わせて示す。

表1に示したように、実施例1-1~1-5によれば、比較例1-1よりも、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ または発生変位量について大きな値が得られ、実施例1-1~1-4によれば、それらのいずれについても比較例1-1よりも優れた値を得ることができた。また、化学式7におけるnが大きくなるに従い、つまりタングステンブロンズ型酸化物の含有量が多くなるに従い、比誘電率 $\epsilon_r$ は大きくなる傾向が見られ、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量は極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。

すなわち、ペロブスカイト酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含むようにすれば、圧電特性を向上させることができることがわかった。また、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量を5.3mol%以下、好ましくは0.2mol%以上2.6mol%以下、更に好ましくは0.5mol%以上1.0mol%以下とすれば、発生変位量をより大きくできることが分かった。

[実施例2-1~2-8]

化学式8に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施

例 1-2 と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例 2-1 ~ 2-8 で、第 1 の元素におけるカリウムの含有量、すなわち化学式 8 における  $x$  の値を表 2 に示したように変化させた。実施例 2-4 は実施例 1-2 と同一のものである。なお、タングステンブロンズ型酸化物の含有量、すなわち化学式 8 における  $n$  の値は実施例 1-2 と同様に 0.005 とし、副成分の含有量は実施例 1-2 と同様に主成分に対して 0.31 質量%とした。また、本実施例に対する比較例 2-1 ~ 2-3 として、タングステンブロンズ型酸化物を含まないようにしたことを除き、他は本実施例と同様にして圧電素子を作製した。比較例 2-1 は実施例 2-1 に対応し、比較例 2-2 は実施例 2-4 に対応し、比較例 2-3 は実施例 2-8 に対応している。

実施例 2-1 ~ 2-8 および比較例 2-1 ~ 2-3 についても、実施例 1-2 と同様にして、比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および  $3 \text{ kV/mm}$  の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を表 2 に示す。

表 2 に示したように、実施例 2-1 ~ 2-8 によれば、実施例 1-2 と同様に、対応する比較例よりも比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量について大きな値が得られた。また、化学式 8 における  $x$  の値が大きくなるに従い、つまりカリウムの含有量が多くなるに従い、比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量は大きくなり、極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、第 1 の元素におけるカリウムの含有量を 10 mol% 以上 90 mol% 以下、好ましくは 20 mol% 以上 75 mol% 以下、より好ましくは 30 mol% 以上 60 mol% 以下、更に好ましくは 33 mol% 以上 57 mol% 以下、更には 38 mol% 以上 55 mol% 以下とすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

#### [実施例 3-1 ~ 3-4]

化学式 9 に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例 1-2 と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例 3-1 ~ 3-4 で、第 1 の元素におけるカリウムおよびリチウムの含有量、すなわち化学式 9 における  $x$  および  $y$  の値を表 3 に示したように変化させた。実施例 3-2 は実施例 1-2 と同一のものである。なお、タングステンブロンズ型酸化物の含有量、すなわ

ち化学式9における $n$ の値は実施例1-2と同様に0.005とし、副成分の含有量は実施例1-2と同様に主成分に対して0.31質量%とした。また、本実施例に対する比較例3-1~3-3として、タングステンブロンズ型酸化物を含まないようにしたことを除き、他は本実施例と同様にして圧電素子を作製した。比較例3-1は実施例3-2に対応し、比較例3-2は実施例3-3に対応し、比較例3-3は実施例3-4に対応している。

実施例3-1~3-4および比較例3-1~3-3についても、実施例1-2と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を表3に示す。

表3に示したように、実施例3-1~3-4によれば、実施例1-2と同様に、対応する比較例よりも比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。また、化学式9における $y$ の値が大きくなるに従い、つまりリチウムの含有量が多くなるに従い、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量は大きくなり、極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、第1の元素におけるリチウムの含有量を20mol%以下、好ましくは2mol%以上20mol%以下、更に好ましくは5mol%以上10mol%以下とすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

#### [実施例4-1~4-7]

化学式10に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例1-2と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例4-1~4-7で、第2の元素および第4の元素におけるタンタルの含有量、すなわち化学式10における $w$ および $v$ の値を表4に示したように変化させた。タンタルの原料には酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )粉末を用いた。実施例4-1は実施例1-2と同一のものである。なお、タングステンブロンズ型酸化物の含有量、すなわち化学式10における $n$ の値は実施例1-2と同様に0.005とし、副成分の含有量は実施例1-2と同様に主成分に対して0.31質量%とした。実施例4-1~4-7についても、実施例1-2と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの

結果を表4に示す。また、実施例4-1～4-7について、圧電磁器のキュリー温度を測定した。それらの結果も表4に合わせて示す。

表4に示したように、実施例4-1～4-7によれば、実施例1-2と同様に、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。また、第2の元素および第4の元素にタンタルを含む実施例4-2～4-7の方が、タンタルを含まない実施例4-1に比べて、大きな発生変位量が得られた。更に、化学式10における $w$ および $v$ の値が大きくなるに従い、つまり第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量が多くなるに従い、比誘電率 $\epsilon_r$ は大きくなる傾向が見られ、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量は極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。

加えて、本実施例によればキュリー温度についても高い値が得られた。キュリー温度は、第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量が多くなるに従い低くなる傾向が見られたが、第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量を50mol%以下とすれば、150℃以上と実用上問題ないレベルを得られることも分かった。

なお、本実施例では、第2の元素および第4の元素におけるタンタルの含有量、すなわち化学式10における $w$ および $v$ の値が同一である場合について示したが、 $w$ と $v$ の値が異なる場合についても、同様の結果を得ることができる。

すなわち、第2の元素または第4の元素にタンタルを含み、第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量が50mol%以下、好ましくは3mol%以上30mol%以下、更に好ましくは6mol%以上20mol%以下の範囲内になるようにすれば、キュリー温度を高く保持しつつ、発生変位量をより大きくできることが分かった。

#### [実施例5-1～5-4]

化学式11に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例1-2と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例5-1～5-4で、第2の元素に対する第1の元素の組成比、すなわち化学式11における $p$ の値を表5に示したように変化させた。実施例5-2は実施例1-2と同一のものである。なお、タングステンブロンズ型酸化物の含有量、すなわち化学式11にお

## 20.

ける $n$ の値は実施例1-2と同様に0.005とし、副成分の含有量は実施例1-2と同様に0.31質量%とした。実施例5-1~5-4についても、実施例1-2と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を表5に示す。

表5に示したように、実施例5-1~5-4によれば、実施例1-2と同様に、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。また、化学式11における $p$ の値が大きくなるに従い、つまり第2の元素に対する第1の元素の組成比が大きくなるに従い、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量は大きくなり、極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、第2の元素に対する第1の元素の組成比が0.95以上1.05以下の範囲内となるようにすれば、圧電特性をより向上させることができ、発生変位量をより大きくできることが分かった。

## [実施例6-1~6-3]

化学式12に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例1-2と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例6-1~6-3で、第3の元素の組成、すなわち化学式12における $M$ を表6に示したように変化させ、ストロンチウムの原料には炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )粉末を用い、カルシウムの原料には炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )粉末を用いた。なお、タングステンブロンズ型酸化物の含有量、すなわち化学式12における $n$ の値は実施例1-2と同様に0.005とし、副成分の含有量は実施例1-2と同様に主成分に対して0.31質量%とした。実施例6-1~6-3についても、実施例1-2と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例1-2および比較例1-1の結果と共に表6に示す。

表6に示したように、実施例6-1~6-3によれば、実施例1-2と同様に、比較例1-1よりも比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。すなわち、第3の元素に他の長周期型周期表2族の元素を含むようにしても、優れた圧電特性を得られることが分かった。

## [実施例7-1~7-10]

化学式 13 に示した組成物を主成分として含み、副成分として表 7 に示した酸化物を含むようにしたことを除き、他は実施例 1-2 と同様にして圧電素子を作製した。化学式 13 に示した主成分の組成は実施例 4-4 と同一であり、第 1 副成分である酸化マンガンは共通とした。すなわち、第 2 副成分を含まない実施例 7-1 は実施例 4-4 と同一である。また、第 2 副成分は、実施例 7-2 ~ 7-10 で、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルまたは酸化亜鉛と変化させた。第 1 副成分および第 2 副成分の主成分に対する含有量は、それぞれ表 7 に示した化学式を基準として計算した。また、鉄の原料には酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 粉末を用い、コバルトの原料には酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 粉末を用い、ニッケルの原料には酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) 粉末を用い、亜鉛の原料には酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 粉末を用い、タンタルの原料には酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 粉末を用いた。

実施例 7-1 ~ 7-10 についても、実施例 1-2 と同様にして、比誘電率  $\varepsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および  $3\text{ kV/mm}$  の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を表 7 に示す。

表 7 に示したように、第 2 副成分を含む実施例 7-2 ~ 7-10 によれば、第 2 副成分を含まない実施例 7-1 よりも電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量について大きな値が得られた。すなわち、副成分として、マンガンに加えて鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物を含有するようにすれば、より圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

#### [実施例 8-1 ~ 8-4]

化学式 14 に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例 1-2 と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例 8-1 ~ 8-4 で、第 1 の元素におけるカリウムおよび銀の含有量、すなわち化学式 14 における  $x$  および  $z$  の値を表 8 に示したように変化させた。銀の原料には、酸化銀 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 粉末を用いた。なお、タングステンブロンズ型酸化物の含有量、すなわち化学式 14 における  $n$  の値は 0.005 とし、副成分の含有量は主成分に対して 0.31 質量%とした。また、本実施例に対する比較例 8-1 ~ 8-4 として、

タングステンプロンズ型酸化物を含まないようにしたことを除き、他は本実施例と同様にして圧電素子を作製した。比較例 8-1 は本実施例全体に対応し、比較例 8-2 は実施例 8-1 に対応し、比較例 8-3 は実施例 8-2 に対応し、比較例 8-4 は実施例 8-3 に対応している。

実施例 8-1 ~ 8-4 および比較例 8-1 ~ 8-4 についても、実施例 1-2 と同様にして、比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および  $3 \text{ kV/mm}$  の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を表 8 に示す。

表 8 に示したように、実施例 8-1 ~ 8-4 によれば、対応する比較例よりも比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量について大きな値が得られた。すなわち、第 1 の元素として銀を含む場合においても、タングステンプロンズ型酸化物を添加すれば、圧電特性を向上させることができることが分かった。

また、化学式 14 における  $z$  の値が大きくなるに従い、つまり銀の含有量が多くなるに従い、比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量は、小さくなる傾向が見られた。すなわち、第 1 の元素における銀の含有量を 5 mol % 以下とすれば、より好ましいことが分かった。

#### [実施例 9-1 ~ 9-4]

化学式 15 に示した組成物を主成分として含み、副成分として表 9 に示した酸化物を含むようにしたことを除き、他は実施例 8-1 と同様にして圧電素子を作製した。化学式 15 に示した主成分の組成は実施例 8-1 と同一であり、第 1 副成分である酸化マンガンは共通とした。また、第 2 副成分は、実施例 9-1 ~ 9-4 で、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルまたは酸化亜鉛と変化させた。第 1 副成分および第 2 副成分の主成分に対する含有量は、それぞれ表 9 に示した化学式を基準として計算し、これら副成分の原料にはそれぞれ表 9 に示したものをを用いた。

実施例 9-1 ~ 9-4 についても、実施例 8-1 と同様にして、比誘電率  $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数  $k_r$  および  $3 \text{ kV/mm}$  の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例 8-1 の結果と共に表 9 に示す。

表 9 に示したように、第 2 副成分を含む実施例 9-1 ~ 9-4 によれば、第 2



副成分を含まない実施例 8-1 よりも電気機械結合係数  $k_r$  および発生変位量について大きな値が得られた。すなわち、副成分として、マンガンに加えて鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物を含有するようにすれば、より圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

[実施例 10-1 ~ 10-3]

化学式 16 に示した組成物を主成分として含有する圧電磁器を用い、第 1 図に示したような圧電素子を第 2 図に示した工程で作製した。本実施例では第 1 図および第 2 図を参照し、第 1 図に示した符号を用いて説明する。

まず、主成分の原料として、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 粉末、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 粉末、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 粉末、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) 粉末、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) 粉末および酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) をそれぞれ用意した。また、副成分の原料として、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) 粉末を用意した。次いで、これら主成分および副成分の原料を十分に乾燥させたのち、主成分が化学式 16 および表 10 に示した組成となり、副成分である酸化マンガンの含有量が主成分に対して 0.31 質量%となるように秤量した (第 2 図; ステップ S101 参照)。

なお、実施例 10-1 は第 2 のペロブスカイト型酸化物を含まない実施例 1-2 と同一のものであり、実施例 10-2, 10-3 は第 1 のペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とに加えて第 2 のペロブスカイト型酸化物を含むようにしたものである。また、副成分の含有量は、主成分の原料のうち炭酸塩を  $\text{CO}_2$  が解離した酸化物に換算し、その換算した主成分の原料の合計質量に対して副成分の原料である炭酸マンガン粉末の混合量が 0.5 質量%となるようにしたものである。

続いて、炭酸バリウム粉末と酸化チタンとをボールミルにより水中で混合し、乾燥したのち、1100℃で2時間焼成して第2のペロブスカイト型酸化物であるチタン酸バリウムを作製した (第 2 図; ステップ S102 参照)。

チタン酸バリウムを作製したのち、このチタン酸バリウムと、他の主成分の原料と、副成分の原料とをボールミルにより水中で混合して乾燥し、プレス成形し

て、 $850^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で2時間仮焼した（第2図；ステップS103参照）。仮焼したのち、ボールミルを用いて水中で粉碎し、再び乾燥して、ポリビニルアルコールを加えて造粒した。造粒したのち、この造粒粉を一軸プレス成形機により約 $40\text{MPa}$ の圧力で直径 $17\text{mm}$ の円柱状に成形し、更に約 $400\text{MPa}$ の圧力で静水圧成形した（第2図；ステップS104参照）。

成形したのち、この成形体を $650^{\circ}\text{C}$ で4時間加熱して脱バインダを行い、更に $950^{\circ}\text{C}\sim 1350^{\circ}\text{C}$ で4時間焼成した（第2図；ステップS105参照）。そののち、この焼成体をスライス加工およびラップ加工により厚さ $0.6\text{mm}$ の円板状として圧電基板1を作製し、両面に銀ペーストを印刷して $650^{\circ}\text{C}$ で焼き付け、電極2, 3を形成した。電極2, 3を形成したのち、 $30^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ のシリコンオイル中で $3\text{kV/mm}\sim 10\text{kV/mm}$ の電界を1分 $\sim$ 30分間印加して分極処理を行った（第2図；ステップS106参照）。これにより、実施例10-1 $\sim$ 10-3の圧電素子を得た。

本実施例に対する比較例10-1として、主成分におけるチタン酸バリウムの含有量を $10\text{mol}\%$ 、すなわち化学式16における $m$ の値を $0.1$ としたことを除き、他は本実施例と同様にして圧電素子を作製した。

得られた実施例10-1 $\sim$ 10-3および比較例10-1の圧電素子についても、実施例1-2と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および $3\text{kV/mm}$ の電界を印加した際の発生変位量を測定した。また、熱分析装置によりキュリー温度 $T_c$ も測定した。それらの結果を表10に示す。

表10に示したように、実施例10-2, 10-3によれば、チタン酸バリウムを含まない実施例10-1よりも比誘電率 $\epsilon_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。また、化学式16における $m$ が大きくなるに従い、つまりチタン酸バリウムの含有量が多くなるに従い、比誘電率 $\epsilon_r$ および発生変位量は大きくなる傾向が見られた。更に、チタン酸バリウムの含有量が $10\text{mol}\%$ の比較例10-1では、焼結できず、特性を測定することができなかった。なお、実施例10-2, 10-3では、チタン酸バリウムを含まない実施例10-1に比べてキュリー温度 $T_c$ の低下が見られたが、低下量はごく僅かであり、実用上問題ない程度であった。

すなわち、第1のペロブスカイト酸化物およびタングステンブロンズ型酸化物に加えて、第2のペロブスカイト型酸化物を主成分において10mol%未満の範囲内で含むようにすれば、発生変位量をより大きくできることが分かった。

[実施例11-1~11-13]

化学式17に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例10-1~10-3と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例11-1~11-13で、第1の元素の組成（化学式17におけるxおよびyの値）と、第2のペロブスカイト型酸化物であるチタン酸バリウムの含有量（化学式17におけるmの値）とを、表11に示したように変化させた。なお、副成分の含有量は実施例10-1~10-3と同様である。

実施例11-1~11-13についても、実施例1-2と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を表11に示す。

表11に示したように、実施例11-2, 11-4, 11-5, 11-7, 11-9, 11-11, 11-13によれば、実施例10-2, 10-3と同様に、チタン酸バリウムを含まない実施例よりも比誘電率 $\epsilon_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。また、化学式17におけるxの値が大きくなるに従い、つまりカリウムの含有量が多くなるに従い、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量は大きくなり、極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、第1の元素におけるカリウムの含有量を10mol%以上90mol%以下とすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

更に、第1の元素としてリチウムを含む方が、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量はより大きくなる傾向が見られた。すなわち、第1の元素において20mol%以下のリチウムを含むようにすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

[実施例12-1~12-3]

化学式18に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例10-1~10-3と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例12

－1～12－3で、タンタルの含有量（化学式18におけるwおよびvの値）と、第2のペロブスカイト型酸化物であるチタン酸バリウムの含有量（化学式18におけるmの値）とを表12に示したように変化させた。なお、副成分の含有量は実施例10－1～10－3と同様であり、タンタルの原料には酸化タンタル（ $Ta_2O_5$ ）粉末を用いた。

実施例12－1～12－3についても、実施例1－2と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ 、および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定すると共に、熱分析装置によりキュリー温度 $T_c$ を測定した。それらの結果を実施例10－1～10－3の結果と共に表12に示す。

表12に示したように、実施例12－2，12－3によれば、実施例10－2，10－3と同様に、チタン酸バリウムを含まない実施例12－1よりも比誘電率 $\epsilon_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。また、第2の元素および第4の元素にタンタルを含む実施例12－2，12－3の方が、タンタルを含まない実施例10－2，10－3に比べて、大きな発生変位量が得られた。但し、実施例12－2，12－3では、実施例10－2，10－3よりもキュリー温度 $T_c$ の低下が見られた。

なお、本実施例では、第2の元素および第4の元素におけるタンタルの含有量、すなわち化学式18におけるwおよびvの値が同一である場合について示したが、wとvとの値が異なる場合についても、同様の結果を得ることができる。

すなわち、第2の元素または第4の元素にタンタルを含み、第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量が50mol%以下の範囲内になるようにすれば、キュリー温度 $T_c$ を一定以上に高く保持しつつ、発生変位量をより大きくできることが分かった。

#### [実施例13－1～13－4]

化学式19に示した組成物を主成分として含み、副成分として表13に示した酸化物を含むようにしたことを除き、他は実施例10－3と同様にして圧電素子を作製した。化学式19に示した主成分の組成は実施例10－3と同一であり、第1副成分である酸化マンガンは共通とした。また、第2副成分は、実施例13－1～13－4で、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルまたは酸化亜鉛と変化

させた。第1副成分および第2副成分の主成分に対する含有量は、それぞれ表13に示した化学式を基準として計算し、これら副成分の原料にはそれぞれ表13に示したものをを用いた。

実施例13-1～13-4についても、実施例10-3と同様にして、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例10-3の結果と共に表13に示す。

表13に示したように、第2副成分を含む実施例13-1～13-4によれば、第2副成分を含まない実施例10-3よりも電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量について大きな値が得られた。すなわち、副成分として、マンガンに加えて鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛からなる群のうちの少なくとも1種を含む酸化物を含有するようにすれば、より圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

なお、上記実施例では、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物の組成についていくつかの例を挙げて具体的に説明したが、上記実施の形態において説明した組成の範囲内であれば、他の組成であっても同様の結果を得ることができる。

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物との組成物を含有する場合について説明したが、この組成物にペロブスカイト型酸化物およびタングステンブロンズ型酸化物以外の他の成分を更に含んでいてもよい。

また、上記実施の形態および実施例では、第1の元素、第2の元素および酸素からなるペロブスカイト型酸化物を含有する場合、または第1の元素、第2の元素および酸素からなる第1のペロブスカイト型酸化物と、長周期型周期表2族の元素およびチタンを含む第2のペロブスカイト型酸化物とを含有する場合について説明したが、他のペロブスカイト型酸化物を更に含んでいてもよい。

更に、上記実施の形態および実施例では、主成分の組成物が第1の元素としてナトリウム、カリウムおよび必要に応じてリチウムおよび銀を含み、第2の元素

としてニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含み、第3の元素として長周期型周期表2族の元素のうちの少なくとも1種を含み、第4の元素としてニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む場合について説明したが、これら第1の元素、第2の元素、第3の元素および第4の元素は、これら以外の他の元素を更に含んでもよい。

加えて、上記実施の形態および実施例では、第2のペロブスカイト型酸化物が少なくとも長周期型周期表2族とチタンとを含む場合について説明したが、他の元素を更に含んでもよい。

更にまた、上記実施の形態および実施例では、主成分の組成物に加えて副成分を含む場合について説明したが、本発明は、主成分の組成物を含んでいれば副成分を含まない場合についても広く適用することができる。また、他の副成分を含む場合についても同様に適用することができる。

加えてまた、上記実施の形態では、単層構造の圧電素子を例に挙げて説明したが、積層構造など他の構造を有する圧電素子についても、本発明を同様に適用することができる。また、圧電素子としてアクチュエータなどの振動素子、発音体およびセンサを例に挙げたが、他の圧電素子についても本発明を適用することができる。

以上説明したように、本発明に係る第1の圧電磁器によれば、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含み、ペロブスカイト型酸化物がナトリウム、カリウムおよびリチウムを含むようにしたので、または、本発明に係る第2の圧電磁器によれば、ナトリウム、カリウムおよびニオブを含む第1のペロブスカイト型酸化物と、長周期型周期表2族の元素およびチタンを含む第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含有し、主成分における第2のペロブスカイト型酸化物の含有量を10mol%未満とするようにしたので、キュリー温度を例えば150℃以上と高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができると共に、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量を大きくすることができる。また、容易に焼成することもできる。

よって、鉛を含有しない、あるいは鉛の含有量が少ない圧電磁器および圧電素

子についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発が少なく、市場に流通し廃棄された後も環境中に鉛が放出される危険性が低く、低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器および圧電素子の活用を図ることができる。

特に、本発明の一局面に係る圧電磁器によれば、第1の元素におけるカリウムの含有量が10mol%以上90mol%以下となるようにしたので、より優れた圧電特性を得ることができると共に、焼成をより容易とすることができる。

また、本発明の他の一局面に係る圧電磁器によれば、第1の元素におけるリチウムの含有量が20mol%以下となるようにしたので、または、第2の元素に対する第1の元素の組成比（第1の元素／第2の元素）がモル比で0.95以上1.05以下の範囲内となるようにしたので、比誘電率 $\epsilon_r$ 、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量をより大きくすることができる。

更に、本発明の他の一局面に係る圧電磁器によれば、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量が5.3mol%以下となるようにしたので、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量をより大きくすることができる。

加えて、本発明の他の一局面に係る圧電磁器によれば、タングステンブロンズ型酸化物が、長周期型周期表2族の元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、酸素とからなるようにしたので、より優れた圧電特性を得ることができる。

更にまた、本発明の他の一局面に係る圧電磁器によれば、第2の元素と第4の元素との合計におけるタンタルの含有量が50mol%以下となるようにしたので、キュリー温度を150℃以上と実用上問題ない程度にすることができると共に、電気機械結合係数 $k_r$ および発生変位量をより大きくすることができる。

加えてまた、本発明の他の一局面に係る圧電磁器によれば、副成分として長周期型周期表4～11族の元素、長周期型周期表3族の元素および長周期型周期表12族の元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、それらの各元素群ごとの合計で、それぞれ主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有するようにしたので、焼結性を向上させることができ、圧電特性をより向上させるこ

とができる。

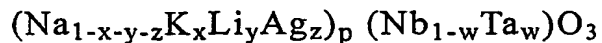
更にまた、本発明の他の一局面に係る圧電磁器によれば、副成分としてマンガンを含む酸化物を含有するようにしたので、または、副成分として、マンガンに加えて、鉄、コバルト、ニッケルおよび亜鉛からなる群のうちの少なくとも1種を含む酸化物を含有するようにしたので、圧電特性を更に向上させることができる。

本発明に係る圧電磁器の製造方法によれば、第1のペロブスカイト型酸化物を構成する元素の原料と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンプロンズ型酸化物を構成する元素とを含む混合物を仮焼するようにしたので、本発明の第2の圧電磁器を容易に得ることができ、本発明の第2の圧電磁器を実現することができる。

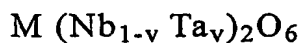
以上の説明に基づき、本発明の種々の態様や変形例を実施可能であることは明らかである。したがって、以下のクレームの均等の範囲において、上記の詳細な説明における態様以外の態様で本発明を実施することが可能である。



化学式 1



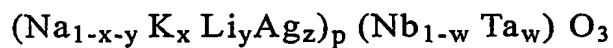
化学式 2



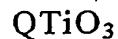
化学式 3



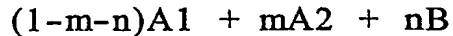
化学式 4



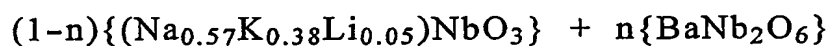
化学式 5



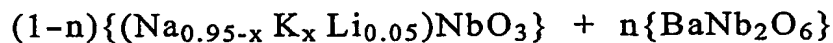
化学式 6



化学式 7



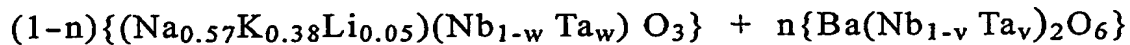
化学式 8



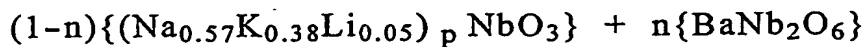
化学式 9



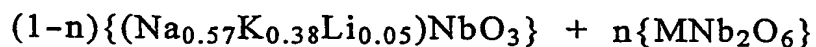
化学式 10



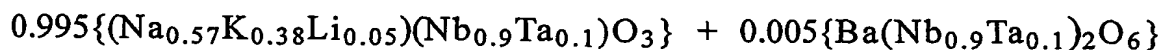
化学式 11



化学式 1 2



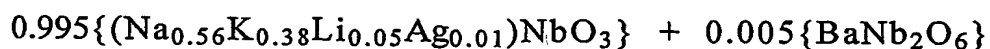
化学式 1 3



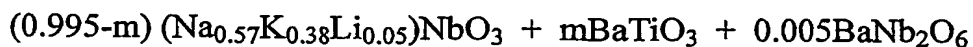
化学式 1 4



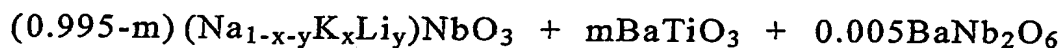
化学式 1 5



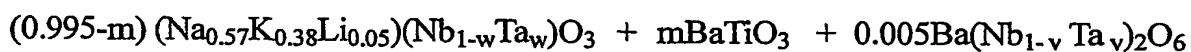
化学式 1 6



化学式 1 7



化学式 1 8



化学式 1 9

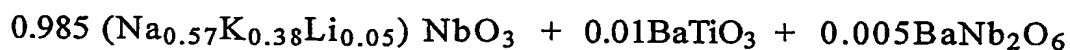


表 1

	主成分の組成		主成分 に対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	第 3 の元素 M	n (mol)				
実施例 1-1	Ba	0.002	0.31	470	41.9	0.075
実施例 1-2	Ba	0.005	0.31	535	43.1	0.083
実施例 1-3	Ba	0.01	0.31	572	40.8	0.081
実施例 1-4	Ba	0.026	0.31	682	36.5	0.079
実施例 1-5	Ba	0.053	0.31	949	28.2	0.072
比較例 1-1	—	0	0.31	375	33.9	0.053

表 2

	主成分の組成			主成分 に対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	第 3 の元素 M	x (mol)	n (mol)				
実施例 2-1	Ba	0.20	0.005	0.31	348	30.5	0.048
実施例 2-2	Ba	0.30	0.005	0.31	425	37.6	0.065
実施例 2-3	Ba	0.33	0.005	0.31	503	40.1	0.076
実施例 2-4	Ba	0.38	0.005	0.31	535	43.1	0.083
実施例 2-5	Ba	0.55	0.005	0.31	543	41.4	0.081
実施例 2-6	Ba	0.57	0.005	0.31	546	40.2	0.078
実施例 2-7	Ba	0.60	0.005	0.31	525	38.6	0.074
実施例 2-8	Ba	0.75	0.005	0.31	374	32.2	0.053
比較例 2-1	—	0.20	0	0.31	220	24.1	0.029
比較例 2-2	—	0.38	0	0.31	375	33.9	0.053
比較例 2-3	—	0.75	0	0.31	232	25.5	0.031

表 3

	主成分の組成				主成分 に対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	第 3 の 元素 M	x (mol)	y (mol)	n (mol)				
実施例 3-1	Ba	0.39	0.02	0.005	0.31	408	35.5	0.060
実施例 3-2	Ba	0.38	0.05	0.005	0.31	535	43.1	0.083
実施例 3-3	Ba	0.36	0.1	0.005	0.31	763	34.3	0.080
実施例 3-4	Ba	0.32	0.2	0.005	0.31	541	28.4	0.056
比較例 3-1	—	0.38	0.05	0	0.31	375	33.9	0.053
比較例 3-2	—	0.36	0.10	0	0.31	602	25.9	0.052
比較例 3-3	—	0.32	0.20	0	0.31	390	18.1	0.029

表 4

	主成分の組成			主成分 に対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位 量 (%)	キュリー 温度 (°C)
	第 3 の元素 M	w,v (mol)	n (mol)					
実施例 4-1	Ba	0	0.005	0.31	535	43.1	0.083	462
実施例 4-2	Ba	0.03	0.005	0.31	706	45.6	0.101	445
実施例 4-3	Ba	0.06	0.005	0.31	916	46.9	0.118	429
実施例 4-4	Ba	0.1	0.005	0.31	965	45.7	0.118	405
実施例 4-5	Ba	0.2	0.005	0.31	998	43.1	0.115	351
実施例 4-6	Ba	0.3	0.005	0.31	1006	40.7	0.108	293
実施例 4-7	Ba	0.5	0.005	0.31	1030	33.4	0.09	158

表 5

	主成分の組成			主成分 に対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	第 3 の元素 M	p (mol)	n (mol)				
実施例 5-1	Ba	1.01	0.005	0.31	402	38.5	0.065
実施例 5-2	Ba	1.00	0.005	0.31	535	43.1	0.083
実施例 5-3	Ba	0.99	0.005	0.31	502	41.3	0.078
実施例 5-4	Ba	0.98	0.005	0.31	436	39.8	0.070

表 6

	主成分の組成		主成分 に対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量(%)
	第 3 の元素 M	n (mol)				
実施例 1-2	Ba	0.005	0.31	535	43.1	0.083
実施例 6-1	(Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.2</sub> )	0.005	0.31	516	41.7	0.079
実施例 6-2	(Ba <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.2</sub> )	0.005	0.31	513	42.0	0.079
実施例 6-3	(Ba <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.2</sub> )	0.005	0.31	518	42.3	0.080
比較例 1-1	—	0	0.31	375	33.9	0.053

表 7

	第 1 副成分		第 2 副成分		比誘 電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	種類	主成分 に対する 含有量 (質量%)	種類	主成分 に対する 含有量 (質量%)			
実施例 7-1	MnO	0.31	—	0	965	45.7	0.118
実施例 7-2	MnO	0.31	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	1015	47.5	0.126
実施例 7-3	MnO	0.31	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.2	1015	48.2	0.126
実施例 7-4	MnO	0.31	NiO	0.2	962	47.3	0.124
実施例 7-5	MnO	0.31	ZnO	0.01	953	47.2	0.124
実施例 7-6	MnO	0.31	ZnO	0.05	948	49.0	0.131
実施例 7-7	MnO	0.31	ZnO	0.1	976	48.3	0.128
実施例 7-8	MnO	0.31	ZnO	0.2	1013	47.5	0.124
実施例 7-9	MnO	0.31	ZnO	0.5	1041	47.0	0.122
実施例 7-10	MnO	0.31	ZnO	1.0	1020	46.8	0.122



表 8

	主成分の組成				主成分 に対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	第 3 の 元素 M	x (mol)	z (mol)	n (mol)				
実施例 8-1	Ba	0.38	0.005	0.005	0.31	541	43.2	0.083
実施例 8-2	Ba	0.38	0.01	0.005	0.31	502	40.3	0.075
実施例 8-3	Ba	0.37	0.03	0.005	0.31	475	39.9	0.072
実施例 8-4	Ba	0.36	0.05	0.005	0.31	455	38.6	0.068
比較例 8-1	—	0.38	0	0	0.31	375	33.9	0.053
比較例 8-2	—	0.38	0.005	0	0.31	453	41.4	0.073
比較例 8-3	—	0.38	0.01	0	0.31	412	38.1	0.064
比較例 8-4	—	0.37	0.03	0	0.31	417	38.9	0.066

表 9

	第 1 副成分		第 2 副成分		比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	種類	主成分 に対する 含有量 (質量%)	種類	主成分 に対する 含有量 (質量%)			
実施例 8-1	MnO	0.31	—	0	502	40.3	0.075
実施例 9-1	MnO	0.31	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	548	41.9	0.081
実施例 9-2	MnO	0.31	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.2	548	42.4	0.082
実施例 9-3	MnO	0.31	NiO	0.2	499	41.7	0.079
実施例 9-4	MnO	0.31	ZnO	0.2	545	41.9	0.081

表 10

	主成分 の組成 m(mol)	主成分に 対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)	キュリー 温度 $T_c$ (°C)
実施例 10-1	0	0.31	535	43.1	0.083	462
実施例 10-2	0.005	0.31	724	39.7	0.089	460
実施例 10-3	0.01	0.31	855	41.4	0.101	459
比較例 10-1	0.1	0.31	—	—	—	—

表 1 1

	主成分の組成			主成分に 対する MnO の 含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	x (mol)	y (mol)	m (mol)				
実施例 11-1	0.19	0.05	0	0.31	348	30.5	0.048
実施例 11-2	0.19	0.05	0.08	0.31	574	26.7	0.053
実施例 11-3	0.285	0.05	0	0.31	344	34.8	0.052
実施例 11-4	0.285	0.05	0.01	0.31	546	33.5	0.064
実施例 11-5	0.285	0.05	0.02	0.31	741	34.6	0.076
実施例 11-6	0.36	0.1	0	0.31	763	34.3	0.080
実施例 11-7	0.36	0.1	0.01	0.31	1144	32.5	0.089
実施例 11-8	0.75	0.05	0	0.31	374	32.2	0.053
実施例 11-9	0.75	0.05	0.03	0.31	511	29.7	0.057
実施例 11-10	0.6	0	0	0.31	270	42.8	0.058
実施例 11-11	0.6	0	0.01	0.31	444	39.2	0.067
実施例 11-12	0.8	0	0	0.31	239	29.2	0.040
実施例 11-13	0.8	0	0.08	0.31	490	28.3	0.045

表 1 2

	主成分の組成		主成分に対する MnOの含有量 (質量%)	比誘電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)	キュリー 温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$
	w, v (mol)	m (mol)					
実施例 10-1	0	0	0.31	535	43.1	0.083	462
実施例 10-2	0	0.005	0.31	724	39.7	0.089	460
実施例 10-3	0	0.01	0.31	855	41.4	0.101	459
実施例 12-1	0.05	0	0.31	883	42.0	0.101	434
実施例 12-2	0.05	0.005	0.31	977	42.7	0.108	430
実施例 12-3	0.05	0.01	0.31	938	41.9	0.104	428

表 1 3

	第 1 副成分		第 2 副成分		比誘 電率 $\epsilon_r$	電気機械 結合係数 $k_r$ (%)	発生 変位量 (%)
	種類	主成分 に対する 含有量 (質量%)	種類	主成分 に対する 含有量 (質量%)			
実施例 10-3	MnO	0.31	—	0	855	41.4	0.101
実施例 13-1	MnO	0.31	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	903	43	0.107
実施例 13-2	MnO	0.31	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.2	904	43.8	0.109
実施例 13-3	MnO	0.31	NiO	0.2	853	42.7	0.105
実施例 13-4	MnO	0.31	ZnO	0.2	901	42.9	0.107

## 請 求 の 範 囲

1. ペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、

前記ペロブスカイト型酸化物は、ナトリウム (Na), カリウム (K) およびリチウム (Li) を含む第1の元素と、ニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) からなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素と、酸素 (O) とからなる

ことを特徴とする圧電磁器。

2. 前記第1の元素として、更に銀 (Ag) を含む

ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の圧電磁器。

3. 前記第1の元素における銀の含有量は5mol%以下の範囲内である

ことを特徴とする請求の範囲第2項記載の圧電磁器。

4. 第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、

前記第1のペロブスカイト型酸化物は、ナトリウム (Na) およびカリウム (K) を含む第1の元素と、ニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) からなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素と、酸素 (O) とからなり、

前記第2のペロブスカイト型酸化物は、長周期型周期表2族の元素と、チタン (Ti) とを含み、

前記組成物における前記第2のペロブスカイト型酸化物の含有量は10mol%未満である

ことを特徴とする圧電磁器。

5. 前記第1の元素として、更にリチウム (Li) を含む

ことを特徴とする請求の範囲第4項記載の圧電磁器。

6. 前記第1の元素におけるカリウムの含有量は10mol%以上90mol%以下の範囲内である

ことを特徴とする請求の範囲第1項または第4項記載の圧電磁器。

7. 前記第1の元素におけるリチウムの含有量は20mol%以下である

ことを特徴とする請求の範囲第1項または第5項記載の圧電磁器。

8. 前記ペロブスカイト型酸化物における前記第2の元素に対する前記第1の元素の組成比（第1の元素／第2の元素）は、モル比で0.95以上1.05以下の範囲内である

ことを特徴とする請求の範囲第1項または第4項記載の圧電磁器。

9. 前記組成物における前記タングステンブロンズ型酸化物の含有量は5.3 mol %以下である

ことを特徴とする請求の範囲第1項または第4項記載の圧電磁器。

10. 前記タングステンブロンズ型酸化物は、

長周期型周期表2族の元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、

ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、

酸素とからなる

ことを特徴とする請求の範囲第1項または第4項記載の圧電磁器。

11. 前記第3の元素は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびバリウム（Ba）からなる元素群のうちの少なくとも1種を含む

ことを特徴とする請求の範囲第10項記載の圧電磁器。

12. 前記第2の元素と前記第4の元素との合計におけるタンタルの含有量は0 mol %以上50 mol %以下の範囲内である

ことを特徴とする請求の範囲第10項記載の圧電磁器。

13. 前記組成物を主成分とし、更に、副成分として、長周期型周期表4～11族の元素、長周期型周期表3族の元素および長周期型周期表12族の元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、それらの各元素群ごとの合計で、それぞれ前記主成分に対して0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求の範囲第1項または第4項記載の圧電磁器。

14. 前記副成分としてマンガン（Mn）を含む酸化物を含有する

ことを特徴とする請求の範囲第13項記載の圧電磁器。

15. 前記副成分として、マンガンに加えて、鉄（Fe）、コバルト（Co）、

ニッケル（Ni）および亜鉛（Zn）からなる群のうちの少なくとも1種を含む酸化物を含有する

ことを特徴とする請求の範囲第14項記載の圧電磁器。

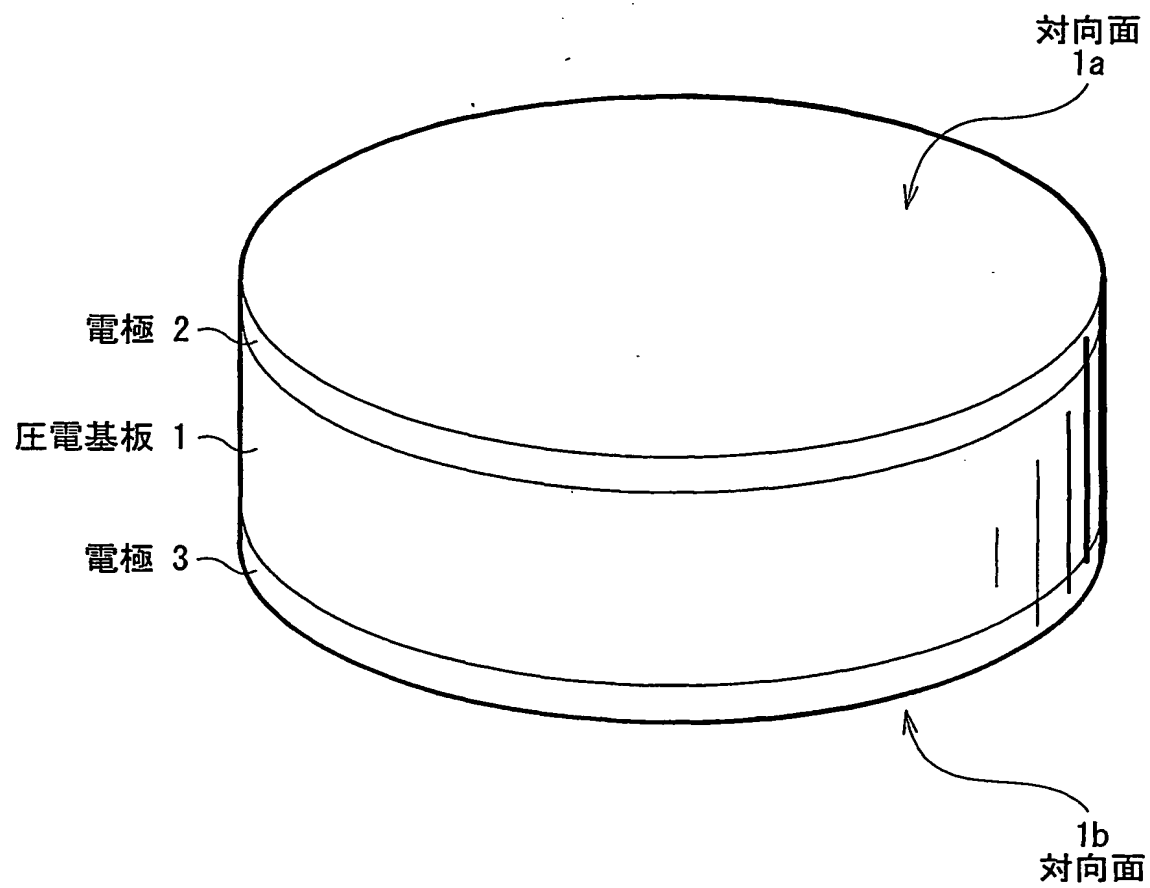
16. ナトリウム（Na）およびカリウム（K）を含む第1の元素、ニオブ（Nb）およびタンタル（Ta）からなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素および酸素（O）からなる第1のペロブスカイト型酸化物と、長周期型周期表2族の元素およびチタン（Ti）を含む第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む圧電磁器の製造方法であって、

前記第1のペロブスカイト型酸化物を構成する元素と、前記第2のペロブスカイト型酸化物と、前記タングステンブロンズ型酸化物を構成する元素とを含む混合物を仮焼する工程

を含むことを特徴とする圧電磁器の製造方法。

1/3

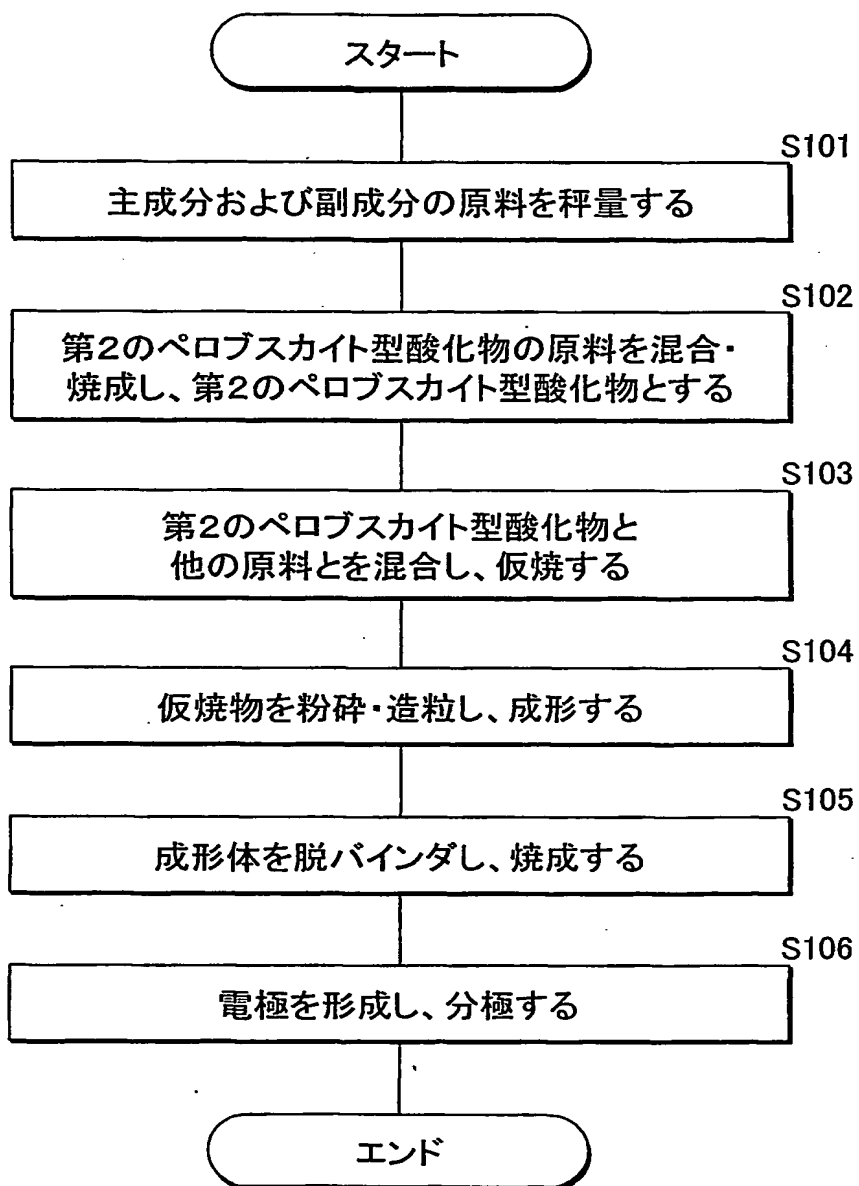
第1図





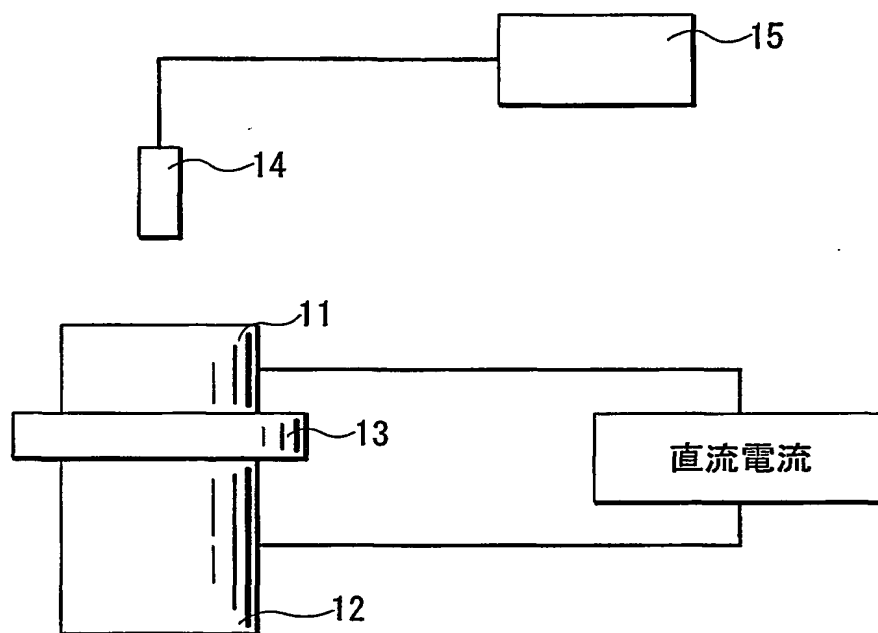
2 / 3

第2図



3/3

第3図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05966

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/495, H01L41/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07B35/495, H01L41/187

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-313664 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claim 3 (Family: none)	1, 4, 5-10, 12, 13, 16
X	US 6083415 A (Murata Manufacturing Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Tables 1 to 3 & JP 11-228228 A Table 1 & JP 11-228226 A Tables 1, 2	1, 4, 5-10, 12, 13, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 July, 2002 (03.07.02)	Date of mailing of the international search report 16 July, 2002 (16.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05966

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6093339 A (Murata Manufacturing Co., Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Tables 1 to 3 & JP 11-228227 A Table 1 & JP 11-228225 A Tables 1, 2	1, 4, 5-12, 13, 16
A	JP 2001-114560 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims (Family: none)	1-16
A	JP 10-231172 A (Murata Manufacturing Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims (Family: none)	1-16
A	JP 9-165262 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 June, 1997 (24.06.97), Claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/495, H01L41/187

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/495, H01L41/187

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-313664 A(株式会社豊田中央研究所)2000.11.14 請求項3 (ファミリーなし)	1, 4, 5-10, 12, 13, 16
X	US 6083415 A(MURATA MANUFACTURING CO.,)2000.07.04 Table 1 ~ 3 &JP 11-228228 A, 【表1】 &JP 11-228226 A, 【表1】 【表2】	1, 4, 5-10, 12, 13, 16
X	US 6093339 A(MURATA MANUFACTURING CO.,)2000.07.25. Table 1 ~ 3 &JP 11-228227 A, 【表1】 &JP 11-228225 A, 【表1】 【表2】	1, 4, 5-12, 13, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
03.07.02

国際調査報告の発送日

16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
三崎 仁



4T 8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-114560 A(松下電器産業株式会社)2001. 04. 24 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 10-231172 A(株式会社村田製作所)1998. 09. 02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 9-165262 A(松下電器産業株式会社)1997. 06. 24 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16